(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平7-97679

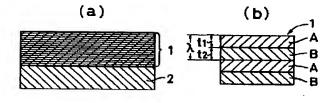
(43)公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl. 8		識別記号	庁内整理番号	FΙ						技術表示箇所
C 2 3 C	14/06	P	9271-4K 9271-4K							
B23B 2	27/14	Α	9326-3C							
B23P 1	15/28	Α	7528-3C							
B32B 1	15/01	Z								•
			審査崩求	未請求	請求項	頁の数 6	OL	(全	7 頁	<b>最終頁に続く</b>
(21) 出願番号		特膜平5-244178		(71)	出願人	000002	2130			1.1.
(OD) ILIEE H							榮工戾			
(22)出顧日		平成5年(1993)9月	130日					中央区	<b>公比英</b> 国	四丁目5番33号
				(72)	発明者	福井	-			
										1号 住友電気工
				(			会社伊	丹製作	所内	
				- (72)	発明者	中山	明			
						伊丹市	昆陽北	一丁目	1番	1号 住友電気工
						梁株式	会社伊	丹製作	济内	
				(72)	発明者	瀬戸山	誠			
						伊丹市	尾陽北	一丁目	1番1	号 住友電気工
						業株式	会社伊	<b>丹製作</b>	济内	
				(74) f	人野分	弁理士				12名)
		•								最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 超帯膜積層体

## (57)【要約】

【目的】 耐摩耗性および表面保護機能向上のため、切削工具、耐摩工具等の硬質基材表面、或いは電気・電子部品、摺動部品、機械部品の表面に形成される超薄膜積層体を提供する。



20

### 【特許請求の範囲】

【請求項2】 請求項1に記載の超薄膜積層体において、繰り返しの積層周期を0.5 nm~20 nmとし、全体の膜厚を0.5 μm~10 μmとした超薄膜積層体。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の超薄膜積層体を、WC基超硬合金、サーメット、セラミックス、高速度鋼等の硬質基材の表面に被覆し、切削チップ、ドリルまたはエンドミルとして用いる超薄膜積層体の被覆物。【請求項4】 請求項1又は2に記載の超薄膜積層体を基材の表面に被覆し、その超薄膜積層体と基材との間に、周期律表IVa族、Va族、VIa族の金属元素の群から選択される1種以上の元素と、C、Nの1種以上との組み合せからなる化合物の少なくとも1種からなる膜厚0.05μm~5μmの界面層を設けた超薄膜積層体の被覆物。

【請求項5】 請求項1又は2に記載の超薄膜積層体において、電気・電子部品、摺動部品、機械部品の耐摩耗膜あるいは保護膜として用いるビッカース硬度が荷重25gfで3500kgf/mm 以上のものである超薄膜積層体。

【請求項6】 請求項5に記載の超薄膜積層体において、積層体の全体の膜厚を5nm~10μmとした超薄膜積層体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】この発明は、耐摩耗性および表面 保護機能向上のために、切削工具、耐摩工具等の硬質基 材の表面、或いは電気・電子部品、摺動部品、機械部品 の表面に形成する超薄膜積層体に関するものである。

[0002]

【従来の技術及びその課題】従来、耐摩耗性および表面保護機能向上のため、WC基超硬合金、サーメット、セラミックス、高速度鋼等からなる切削工具や耐摩工具等 40の硬質基材の表面に、硬質被覆層として、PVD法やCVD法によりTi、Hf、Zrの炭化物、窒化物、炭窒化物あるいはA1の酸化物を単層又は複層形成することが行なわれている。

【0003】また、硬質被覆層の耐酸化性の向上を図る目的で、例えば特公平4-53642号公報に示されるように、切削工具の硬質被覆層として上述したTiの炭・窒化物にA1を固溶させ、それぞれTiとA1の複合炭化物固溶体、複合窒化物固溶体および複合炭窒化物固溶体を形成することが知られている。

7

【0004】さらに、日本金属学会誌第57巻第8号(1993)919-925には、Ti-Al-N系の硬質被覆層において、Al-Nの固溶度の増大とともに耐酸化性は向上するが、Al-Nの固溶度が75モル%を越えると硬度が低下すると報告されている。

【0005】しかし、上記従来の硬質被覆層では、いずれら被覆層を構成する物質固有の特性がそのまま被覆層全体の特性を決定し、エンドミルやスローアウェイチップ等の切削工具や耐摩工具に使用した場合、耐摩耗性と耐酸化性の両立が難しく、特に高速切削や高硬度材料の切削用途においては耐酸化性を重視した被覆層材質を採用すると、耐摩耗性が低下するという問題があった。

【0006】一方、被覆層の高硬化を達成する手段として、nmオーダーの薄膜を積層し、界面での格子歪エネルギーの効果により硬度上昇を図る方法もあるが、この方法では、高硬度化の代わりに切削工具や耐摩工具に要求される他の特性が犠牲になり、特に耐酸化性に関しては効果が乏しいという欠点がある。

【0007】また、上記切削工具や耐摩工具以外に、従来、電気・電子部品、摺動部品、機械部品の表面に耐摩耗膜や保護膜が形成され、例えば、磁気テープやフロッピーディスク又は磁気ディスクといった高密度記録媒体の表面には、耐摩耗膜としてCo-Ni、Co-P、ケーFe2O,が被覆されたり、或いは保護膜として、厚さ80nm程度の二酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミ等の酸化物、窒化物、カーボン膜等が被覆されている。

【0008】しかし、近年の高密度、大容量記録化の進行に伴ない、保護膜にも一段の薄膜化が求められ、膜厚として50nm以下にすることが要求されているが、これに対して従来の保護膜では、膜厚を50nm以下に薄くすると、耐摩耗性や耐食性が不十分になり、上記の要求に対して十分に対応できない不具合がある。

【0009】そこでこの発明は、上記の問題を解決し、 切削工具や耐摩工具における硬質被覆層の耐摩耗性向上 を実現し、かつ電気・電子部品、摺動部品、機械部品の 表面の耐摩耗膜や保護膜としても優れた特性を有する超 薄膜積層体を提供することを目的としている。

[0010]

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、この発明は、Ti、AlaよびNによって構成されるTi、Ala-、NおよびTi 、Ala-、N( $0 \le x < 0.5 、 0.5 < y <math>\le 1$ )なる2 種類の化合物を、交互に繰り返して積層し、積層体の全体組成として化学量論的にアルミニウムリッチになるものとした構造を採用したのである。

【0011】この発明の超薄膜積層体は、繰り返しの積層周期を0.5 nm~20 nmとし、全体の膜厚を0.5  $\mu$ m~10  $\mu$ mとすることにより最も好ましい効果を50 得ることができ、切削チップ、ドリルまたはエンドミル

3

の被覆層として用いる場合、上記超薄膜積層体を、WG 基超硬合金、サーメット、セラミックス、高速度鋼等の 硬質基材の表面に被覆する。

【0012】とこで、繰り返しの積層周期とは、例えば図1に示すように、2種類の化合物AとBを交互に繰り返し積層した場合、化合物Aの厚み(t, )と化合物Bの厚み(t, )との和(t, +t, = $\lambda$ )をいう。

【0013】なお、図1において、符号1は超薄膜積層体を、2は基材を示している。

【0014】上記超薄膜積層体を基材の表面に被覆する場合、図2に示すように、超薄膜積層体1と基材2の間に界面層3を設け、この界面層3を、周期律表 I V a 族、V a 族、V I a 族の金属元素の群から選択される1種以上の元素と、C、Nの1種以上との組み合せからなる化合物の少なくとも1種からなる膜厚0.05 μm~5 μmのものとするのが好ましい。

【0015】また、超薄膜積層体の使用用途を、電気・電子部品や摺動部品、機械部品の表面の耐摩耗膜や保護膜とする場合、電気・電子部品では全体の膜厚を5nm~2μm、摺動部品、機械部品においては全体の膜厚を20.1μm~10μmにするのがよい。

【0016】上記の超薄膜積層体を形成する方法としては、CVD法やPVD法があり、特にPVD法は、融点や硬度が着しく高いセラミックス皮膜を500℃以下の温度で形成することが可能であるため、基材の強度を容易に維持することができ、また積層物間の界面層における原子拡散の影響を小さくできる点で好ましい作製法と云える。

#### [0017]

【作用】との発明の超薄膜積層体は、Ti、A1 および Nによって構成される2種類の化合物を用いて、化学量論的にアルミニウムリッチなTi, A1<sub>1...</sub> N ( $0 \le x$  <0.5)、および化学量論的にチタンリッチなTi, A1<sub>1...</sub> N ( $0.5 < y \le 1$ )を交互に繰り返し積層し、薄膜全体の組成として耐酸化性に優れたアルミニウムリッチなTi-A1-N化合物とするものである。【0018】とのように化学量論的にチタンリッチな超薄膜層を含む構成とすることにより、アルミニウムリッチなTi-A1-N化合物の薄膜単体で起こる硬度の低下が抑制され、従来技術では得られない高硬度と耐酸化性の両立を実現できる。この特性を利用すれば、切削工具や耐摩工具の被覆層として用いた場合、工具の摩耗寿命の大幅な延命化を図ることができる。

【0019】また、異なる2種類の化合物を交互に0. 5nm~20nmという極めて薄い膜厚で積層した場合、ピッカース硬度が荷重25gfで3500kgf/mm <sup>2</sup> 以上という化合物の薄膜単体では得ることができない 高硬度が実現でき、優れた耐摩耗性が発現する。

【0020】とれは、繰り返しの積層周期を20nm以下にした場合、結晶を構成する原子の中で界面を形成する原子、すなわち界面に接する原子が多くなり、物質固有の特性よりも界面に起因する特性が顕著になり、界面での格子歪エネルギーの効果により硬度上昇が発現するものと考えられる。一方、繰り返しの積層周期が0.5nm以下の場合は、界面での相互拡散等の影響により積層物質同士の混合層となり、逆に、繰り返しの積層周期が20nm以上の場合には、個々の薄膜の単体としての特性が支配的となり、いずれも積層による顕著な硬度上昇効果を得ることができない。

【0021】との発明の超薄膜積層体は、基材表面に直接形成するよりも、両者の間に界面層を介在させる方が、基材に対する超薄膜積層体の密着強度を向上させるとかできる。これは、基材と超薄膜積層体という特性の大きく異なる物質間に、中間的な特性を有する界面層を設けることにより、特性の変化が連続的になり、膜の残留応力の低減等の効果が期待できるからである。この界面層の効果は、膜厚が0.05μm未満では密着強度の向上が見られず、逆に、5μmを越えても密着強度の更なる向上は見られず、所定の範囲で特有の効果を発揮することができる。

【0022】なお、上述したものと同様の効果は、Ti -A1 系以外のA1 合金の窒化物、例えば(A1Zr) N、(A1Nb)N、(A1Hf)N 等の合金組成を変化させた被膜を積層させることによっても得られるが、この発明では、耐酸化性と硬度の良好なバランスからTi-A1 窒化物を採用するものである。

#### [0023]

【実施例】次に、この発明の効果を見るために行なった 実施例について説明する。なお、以下の各実施例におい て超薄膜積層体を形成する場合、nmオーダーの積層周 期の測定は、透過電子顕微鏡(TEM)による観察およ び小角X線解析法により行なっている。また、長周期の 積層構造に関しては、高分解能走査電子顕微鏡による積 層周期の測定も可能である。

【0024】<実施例1>基材として、組成がJIS規格P30、形状がJISSNG432の超硬合金製切削チップを複数用意し、その表面に、真空アーク放電によるイオンプレーティング法を用いて表1に示す超薄膜積層構造を形成した。とこで、この発明の実施例の切削チップ試料を、No.1~No.26とした。

[0025]

【表1】

6		
[HV	備考	
nm2)		İ
		!
50	PVD法	
00	1	
10	1	

1	硬質被覆層の組成			超薄膜積滑構造			硬度HV	備考
試料	<b>膜厚 (μm)</b>		膜物質A	膜物質B	全膜厚	(nm)	(kgf/mm2)	
	界面層	表面層	(TixAl1-xN)	(TiyAl1-yN)	(µm)		,	1
1	なし	超薄膜積層	x=0.12	y=0.63	3.80	0.2	3250	PVD法
2	1	1	1	1	3.50	0.5	3300	1
3	<b>1</b>	1	1	1	3.60	3.5	5810	i
4	1	1	Ţ	ı	3.50	6.2	4200	i
5	1	ı	Į.	Į.	3.70	11.1	3640	i i
6	1	4	Ţ	↓ .	3.60	19.8	3510	<del></del>
7	1	1	Ţ	1	3.70	26.4	3020	<del>-                                    </del>
8	1	1	Į.	1	0.10	3.5	5690	1
9	1	4	<b>↓</b>	1	0.50	ı	5760	Ť
10	1	1	<b>↓</b>	Ţ	2.00	1	5690	
11	1	Į.		1	8.00	1	5750	Ť
12	1	ļ	<b></b>	1	15.00	1	5810	1
13	TiN(0.01)	1	1	1	3.60	1	5830	1
14	TiN(0.05)	1	1	1	3.80	1	5850	1
15	TIN(0.5)	1	1	1	3.50	1	5750	ì
16	TiN(1.0)	Į.	Ţ	1	3.70	1	5890	1
17	TiN(5.0)	1	1	· t	3.60	1	5850	
18	TiN(8.0)	1	Į.	ţ	3.60	1	5780	1
19	なし	1	Į.	y=0.75	1	1	5760	-i-
20	↓	1	ļ	y=0.82	1	1	5890	1
21	+	1	x=0.24	y=0.66	1	1	5770	Ť
22	<u> </u>	1	x=0.39	y≃0.55	1	1	5810	$\frac{1}{1}$
23	. ↓	. ↓	Ţ	y=0.78	1	1	5100	1
24		. ↓	ţ	y=0.91	1	1	4590	$\overline{}$
25	1	1	x=0.81	1	1	<b>1</b>	2560	1
26	1	1	x=0.19	y=0.38	1	1	2140	<del></del>
27	1	TiN(4.2)			1	1	2260	
28	1	TiCN(3.9)			1	1	2890	1
29	Ţ	TIAIN(4.1)		-	1	1	2910	-
30		TiN(3.5)		_	1	1	2500	CVD法

【0026】図3は、切削チップ試料の製造方法を示しており、試料の形成は、成膜装置4の内部に複数個のTi-Al化合物のターゲット5、6を配置し、ターゲットの中心点を中心としてこれ等のターゲット間で回転する基材保持具7に切削チップ8を装着し、切削チップの回転数と真空アークの放電電流(ターゲット材料の蒸発量)の一方又は両方を調整することにより繰り返しの積層周期を調整した。

【0027】とれは、先ず、成膜装置4内の真空度を10-3Torrとし、との雰囲気中にArガスを導入して10-3Torrの真空度を保持しながら500℃まで加熱し、切削チップ8に-1000Vの電圧をかけて洗浄 40を行なった後、Arガスを排気した。次に、成膜装置4内にN、ガス、CH、ガスのいずれか1種類或いは数種類を基材回転に合わせた時間制御により200cc/minの割合で導入し、との状態で真空アーク放電を行なうことにより周期律表IVa族、Va族、VIa族の金属元素、及びTi-Al化合物のターゲット5、6を蒸発・イオン化させ、これによって、回転する切削チップがターゲットの前を通過する際にターゲット材料と導入ガス中のC、Nとの化合物層を切削チップ上に形成した。

【0028】また、上記の実施例の試料との比較のた

の め、表1に試料27~30で示す従来構造による硬質被 覆の切削チップを準備した。この場合、試料27~29 は、通常の成膜装置を使用して真空アーク放電を用いた イオンプレーティング法により、また試料30は、通常 のCVD法により、上述と同じ組成と形状の切削チップ の表面に単独の硬質被覆層を形成して製作した。

【0029】との実施例では、上記のように準備した各種の切削チップ試料について、次の表2の条件により連続切削試験と断続切削試験を行ない、切刃の逃げ面摩耗幅を測定した。その各切削試験の結果を表3に示す。

40 [0030]

【表2】

	連続切削試験	断続切削試験
切削材	SCM435	SCM435
切削速度	220m/min	220m/min
送り	0.37mm/rev.	0.30mm/rev.
切り込み	2.0mm	1.5mm
切削時間	15min	20min

[0031]

50 【表3】

試料	逃げ面摩耗幅 (mm)				
	速続切削	断続切削			
1	0.156	0.159			
2	0.121	0,122			
3	0.084	0.082			
4	0.098	0.099			
5	0.105	0.103			
6	0.116	0.124			
7	0.176	0.169			
8	0.416	0.294			
9	0.126	0.125			
10	0.113	0.109			
11	0.124	0.131			
12	0.136	0.138			
13	0.096	0.097			
14	0.084	0.088			
15	0.077	0.079			
16	0.071	0.078			
17	0.069	0.074			
18	0.075	0.081			
19	0.115	0.119			
20	0.111	0.108			
21	,0.109	0.108			
22	0.113	0.117			
23	0.169	0.171			
24	0.181	0.179			
25	0.251	0.223			
26	0.219	0.216			
27.	0.386	0.257			
28	0.357	0.236			
29	0.277	0.224			
30	0.154	欠損			

【0032】表3の結果から、従来構造の試料のうち硬質被覆層をPVD法で形成した試料27~29は耐摩耗性に劣り、CVD法で形成した試料30は基材の靭性劣化により刃先の耐欠損性が低下した。これに対して、この発明に係る試料1~24(試料8は除く)は、連続切削及び断続切削の両方において優れた耐摩耗性を有し、また、基材の靱性が維持され、優れた耐欠損性を示した。

【0033】また、試料1~7までの結果から、超薄膜

積層体を切削工具に適用した場合の繰り返しの積層周期 としては、 $0.5nm\sim20nm$ が最適であり、さら に、試料  $13\sim18$ の試験結果から、界面層の膜厚とし t0.05  $\mu m\sim5$   $\mu m$ が適当であることが明らかである。

【0034】加えて、試料9~12の試験結果から、超 薄膜積層体の全体の膜厚として、0.5 $\mu$ m~10 $\mu$ m が適当であることがわかる。

【0035】また、試料 $19\sim26$ の試験結果から、超 薄膜積層体の構造は、 $0\leq x<0.5$ の範囲にあるアル ミニウムリッチな $Ti_xAl_{1-x}$ Nの化合物と、0.5  $< y \leq 1$ の範囲にあるチタンリッチな $Ti_xAl_{1-x}$ N の化合物とを交互に繰り返し積層し、薄膜全体としてア ルミニウムリッチなTi-Al-N化合物にすることが 適当であると言える。

【0036】<実施例2>超薄膜積層体を電気・電子部品の耐摩耗膜や保護膜に適用した場合の耐摩耗性を確かめるため、磁気ヘッドの表面に超薄膜積層体を被覆し、その磁気ヘッドの磁気ディスクとの接触摩耗試験を行な20った。

【0037】との摩耗試験では、磁気ヘッドとしてアルミニウムと炭化チタンからなる焼結体(ビッカース硬度4000kgf/mm³)を用い、これを磁気ディスク表面の保護膜上に荷重600kgf/mm³で押し付け、次に、磁気ディスクを磁気ヘッドが浮上するまで高速回転させ、浮上後回転を停止し、再び磁気ヘッドをディスク面に接触させることを繰り返すCSS試験を行った。ここで、CSS試験とは、磁気ヘッドと磁気記録媒体とを接触状態でセットした後、磁気記録媒体を回転浮上させた後、回転を停止し、再び磁気ヘッドと磁気記録媒体を接触させるサイクル試験である。

【0038】表4は、上記CSS試験法により10万回の繰り返し試験を行なった場合の結果を示している。 【0039】

【表4】

	積層物質		<b>發層周期</b>		膜厚	CSS試験(10万回後)		
試料	L		J	速度				
	a:TixAl1-xN	b:TiyAl1-yN	(nm)	(nm/min)	(nm)	型食帽	表面状態	再生出力
1	x=0.15	y=0.68	0.3	0.29	50	変化なし	トレース防有	2 dB低下
2_	1		0.6	0.09	1	1	変化なし	変化なし
3	1	Į.	3.2	0.05	ı.	1	<b>.</b>	1
4	ļ	ļ	10	0.10	1	ţ	1	1
5	Į.	Ţ	.20	0.19	Į.	1	Ţ	į.
6	ţ	į.	28	0.38	1	1	トレース路有	4dB低下
7	Į.	1	3.2	0.07	2.5	ţ	トレース路有	5dB低下
8	1		1	0.09	5	<b>+</b>	変化なし	変化なし
9	ţ	1	1	0.07	10	1	<b>+</b>	Į.
10	<b>.</b>	Į.	1	0.08	20	+	1	1
11	1	1	ţ	0.07	40	+	+	<b>↓</b>
12	x=0.25	y=0.85	1	0.10	1	1	1	1
13	x=0.75	1	Į.	0.26	Į.	1	トレース防有	5dB低下
14	x=0.35	y=0.44	1	0.21	ţ	ţ	1	1
15	SiO2の単層膜		l i	3.00	80	1	1	6 dB低下

【0040】この表4において試料1~14は、この発明に係る超薄膜積層体を用いた例であり、スパッタリング法を用いて作成した。また、試料15は比較例であり、SiO2を保護膜として用いたものである。

【0041】なお、被覆層の硬度は、層が非常に薄く測定ができず、真空中でのArイオンビーム(加速電圧3KV)による層のエッチング速度と硬度との間に経験的に正の相関があるため、エッチング速度を硬度の代替値として示した。

【0042】表4の結果から、 $0 \le x < 0.5$ 、 $0.5 < y \le 1$  の諸元をもち、繰り返しの積層周期が0.5 n m $\sim 20 n$  mの範囲にある試料 $2 \sim 5$  について、表面状態や再生出力に変化が見られず、他の試料、特に従来構造の試料15 に比べて優れた耐摩耗性があることが示された。

### [0043]

【効果】以上のように、この発明の超薄膜積層体は、高硬度と耐酸化性とを同時に併せ持つことができるので、切削工具や耐摩工具の被覆層に用いることにより基材強度を維持したままで従来より優れた耐摩耗性を有することができ、特に高速切削や高硬度材料の切削用途において、切削寿命を大きく延長させることができる。

【0044】また、上記切削工具等の用途以外に、この米

- \* 発明の超薄膜積層体は、電気・電子部品や摺動部品、機 械部品の表面に対して耐摩耗性に優れた耐摩耗膜や保護 膜として、適用することができる。
- 20 【0045】さらに、この超薄膜積層体を用いれば、光磁気記録媒体、光学レンズ等の表面保護膜、或は光学特性、電気特性等にも優れた薄膜を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)はとの発明に係る超薄膜積層体を基材に被覆した状態を示す模式図、(b)はその部分拡大図 【図2】との発明に係る超薄膜積層体を界面層を介して 基材に被覆した状態を示す模式図

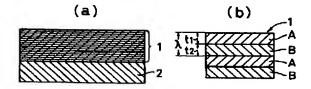
【図3】 この発明に係る超薄膜積層体の形成方法を示す図

#### 【符号の説明】

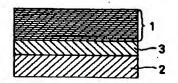
30

- 1 超薄膜積層体
- 2 基材
- 3 界面層
- 4 成膜装置
- 5、6 ターゲット
- 7 基材保持具
- 8 切削チップ

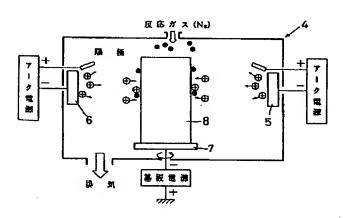
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号 F I

C22C. 29/16

C 2 3 C 16/34

28/04

(72)発明者 吉岡 剛

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工

業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 山縣 一夫

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工 業株式会社伊丹製作所内